

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001124716 A**

(43) Date of publication of application: **11.05.01**

(51) Int. Cl.

**G01N 27/00**  
**G01N 27/12**  
**G01N 27/16**  
**G01N 27/18**

(21) Application number: **11310042**

(22) Date of filing: **29.10.99**

(71) Applicant: **KOMYO RIKAGAKU KOGYO KK**

(72) Inventor: **OHASHI KATSUTOKI**  
**KOBAYASHI YASUAKI**  
**NAKAMURA HITOSHI**

(54) **GAS SENSOR**

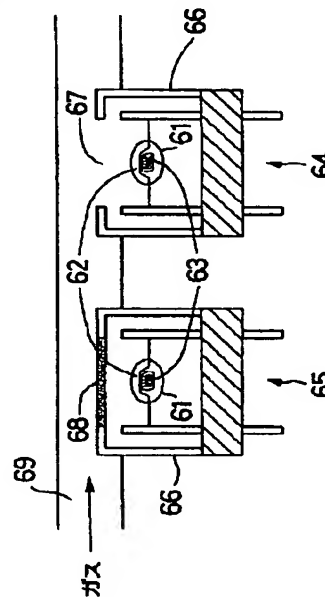
(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a stable gas sensor without being affected by moisture.

**SOLUTION:** A pair of gas sensing elements is arranged in each independent space, one space is opened to a gas to be detected, and the opening part of the other space is covered with a film body that can permeate vapor and at the same time cannot permeate the gas to be detected. As the film body, a fluororesin-family ion exchange film or a hollow-fiber membrane is preferably used. The gas sensor can be applied to a semiconductor-type gas sensor, a contact-combustion-type gas sensor, and a heat-conduction-type gas sensor.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

図 6



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-124716  
(P2001-124716A)

(43) 公開日 平成13年5月11日 (2001.5.11)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 1 N 27/00		G 0 1 N 27/00	K 2 G 0 4 6
27/12		27/12	B 2 G 0 6 0
			C
27/18		27/16	Z
27/18		27/18	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-310042  
(22) 出願日 平成11年10月29日 (1999. 10. 29)

(71) 出願人 390010364  
光明理化学工業株式会社  
東京都目黒区中央町1丁目8番24号  
(72) 発明者 大橋 克句  
神奈川県川崎市中原区宮内4丁目9番35号  
光明理化学工業株式会社研究所内  
(72) 発明者 小林 康晃  
神奈川県川崎市中原区宮内4丁目9番35号  
光明理化学工業株式会社研究所内  
(74) 代理人 100077517  
弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

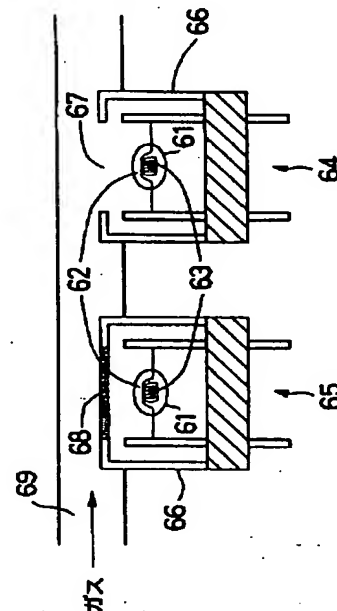
(54) 【発明の名称】 ガスセンサ

(57) 【要約】

【課題】 湿度の影響を受けない安定なガスセンサを提供する。

【解決手段】 1対のガス検知素子をそれぞれ独立した空間内に配置し、一方の空間を検知対象ガスに開放し、他方の空間の開口部を水蒸気透過性かつ検知対象ガス不透過性の膜体で覆う。膜体としてフッ素樹脂系イオン交換膜又は中空糸膜を用いることが好ましい。このガスセンサは半導体式ガスセンサ、接触燃焼式ガスセンサ、及び熱伝導度式ガスセンサに適用できる。

図 6



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1対のガス検知素子をそれぞれ独立した空間内に配置し、一方の空間を検知対象ガスに開放し、他方の空間の開口部を水蒸気透過性かつ検知対象ガス不透過性の膜体で覆うことを特徴とするガスセンサ。

【請求項2】 前記ガス検知素子が金属酸化物半導体からなる、請求項1記載のガスセンサ。

【請求項3】 前記ガス検知素子が燃焼触媒からなる、請求項1記載のガスセンサ。

【請求項4】 前記ガス検知素子が被検知ガスと反応しない耐熱材からなる、請求項1記載のガスセンサ。

【請求項5】 前記水蒸気透過性かつ検知対象ガス不透過性の膜体がフッ素樹脂系イオン交換膜である、請求項1～4のいずれか1項に記載のガスセンサ。

【請求項6】 前記水蒸気透過性かつ検知対象ガス不透過性の膜体が中空糸膜である、請求項1～4のいずれか1項に記載のガスセンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、可燃性ガスはじめ各種ガスの検知及び測定のためのガスセンサに関する。詳細には、本発明は湿度（水分）の影響を受けることなくガス濃度を検知及び測定することのできるガスセンサに関する。

## 【0002】

【従来の技術】ガスセンサは、外界に存在するガスをとらえ、そのガスの濃度を電気信号に変換するデバイスである。このガスセンサの中に半導体式センサ、接触燃焼式センサ、熱伝導度式センサがある。半導体式センサは、可燃性ガスおよび還元性ガスに高感度であるため、これらのガスの比較的低濃度の検知に用いられる。接触燃焼式センサは原理的に可燃性ガスに感度を有し、爆発下限界濃度以下の検知に用いられる。熱伝導度式センサは、ガスの熱伝導度に依存した出力を持ち、主として％レベル以上の比較的高濃度のガス検知に用いられる。

【0003】半導体式センサは、その構造により大きく2つのタイプに分けられる。第1のタイプは、図1に示されるように、ヒータと抵抗値を取り出す電極を兼ねた金属線フィラメント11に金属酸化物半導体12を塗布・焼結した検知素子を用いたタイプで、フィラメントは支持体13、14で保持している。金属線フィラメント11の材質としては通常白金（Pt）が用いられる。この検知素子は図2に示す回路構成で使用される。検知素子21と比較素子22を直列に接続し、これと並列に対辺抵抗23、24を接続することにより、いわゆるホイートストン・ブリッジ回路を構成する。ここで、比較素子22としては、通常検知素子と同じ素子を検知対象ガスに接触させずに（例えば容器内に密閉する）使用するか、素子表面をガス不透過性の物質（例えばガラス膜）で覆うか、または固定抵抗を用いる。また、対辺抵抗23、24は、通常検知素子

21及び比較素子22の抵抗値の100倍程度の抵抗値の固定抵抗を用いるが、ホイートストン・ブリッジの平衡を保つためであり、特に規定するものではない。電源25によりこの回路に電流を流し、検知素子を加熱する。加熱された状態で検知素子21が検知対象ガスに接触すると、金属酸化物半導体の抵抗値が減少するため、26-27間の電位差が変化してセンサ出力となる。

【0004】第1のタイプのセンサの別の構造として、絶縁体基板上に膜体で構成した検知素子を使用する図3に示すセンサがある。この検知素子は絶縁体基板31上に金属膜のヒータ32を形成し、そのヒータ32を覆うように金属酸化物半導体膜33を形成したもので、リード線34、35で接続する。このセンサの使用方法及び出力の取り出しは、図2に示している前記のセンサと同じである。

【0005】半導体式センサの第2のタイプは、金属酸化物半導体の抵抗変化を比較素子を用いずに直接取り出す方式である。このセンサは第1のタイプと異なり、金属酸化物半導体を加熱するヒータとその抵抗値を取り出すリード線が別々となっている。このセンサの構造を図4で示す。絶縁管41の内部にヒータ42を配置し、表面に抵抗取り出し用の電極43、44およびリード線45、46を形成する。電極43、44の両者と接触するように金属酸化物半導体47を絶縁管41の外部に形成する。このセンサを図5に示す回路に接続して使用する。金属酸化物半導体51に直列に固定抵抗52を接続し、一定電圧を印加する。また、ヒータ53に電流を流すことにより金属酸化物半導体51を加熱する。加熱された状態でセンサを検知対象ガスに接触させると、金属酸化物半導体51の抵抗が減少するため、回路に流れる電流が増大し、固定抵抗52の両端すなわち54-55間の電圧が増大する。この電圧変化をセンサの出力として取り出す。この第2のタイプの半導体式センサについても第1のタイプと同様、絶縁体基板上にヒータ及び金属酸化物半導体を膜体で構成したセンサもある。ただし、この場合はヒータ膜と金属酸化物半導体膜は電気的に絶縁されている必要がある。

【0006】接触燃焼式センサは第1のタイプの半導体式センサの金属酸化物半導体部（図1の12）を燃焼触媒に代えた接触燃焼素子で構成される。燃焼触媒としては、通常アルミナ等の担体に貴金属を担持した触媒が使用できる。接触燃焼素子は第1のタイプの半導体式センサと同様、図2の回路で使用される。接触燃焼素子が加熱された状態で検知対象ガス（可燃性ガス）に接触すると、触媒表面で燃焼反応が起こり、その燃焼熱により素子温度が上昇し、素子抵抗が増大する。この結果26-27間の電位差が変化してセンサ出力となる。

【0007】熱伝導度式センサは第1のタイプの半導体式センサの金属酸化物半導体部（図1の12）を被検知ガスと反応しない耐熱材に代えた熱伝導度素子で構成される。被検知ガスと反応しない耐熱材は、通常ガスと反応しないガラス、セラミック等を使用することができる。

熱伝導度素子は第1のタイプの半導体式センサと同様、図2の回路で使用される。熱伝導度素子が加熱された状態で検知対象ガスに接触すると、検知対象ガスの熱伝導度に依存して素子の放熱状態が変化するため素子温度が変化し、それに伴い素子抵抗が変化する。この結果26-27間の電位差が変化してセンサ出力となる。

【0008】これらのガスセンサはほとんどの可燃性ガス（還元性ガス）に対して感度を有するが、湿度（水分）に対しても同様に感度を有するため、湿度の変化によって被検知ガスが存在しない場合にもある濃度を指示したり、ガスが存在する場合でもガスによる出力と湿度変化による出力が重ね合わさるため検知対象ガスの正確な濃度を知ることができなかった。

【0009】このような問題を解決するため、例えば特開昭60-14148号公報には、半導体式ガスセンサにおいて、雰囲気湿度の影響を小さくするために検知素子と同じ金属酸化物半導体を酸化触媒層で覆い、これを比較素子としたセンサが記載されている。しかしこのアルミナに担持されたPt、Pd等の金属触媒から構成された酸化触媒は経時劣化が激しく、経時安定性、耐久性に欠けるという問題がある。

【0010】また特開昭63-171352号公報には、金属酸化物半導体にモリブデン酸化物及びタングステン酸化物を添加することにより、さらに特開昭63-305239号公報には、金属酸化物半導体にチタン化合物を添加することにより、半導体式ガスセンサの湿度依存性を改良することが記載されているが、いずれの手段においても湿度対策としては十分な効果が得られていない。

【0011】以上のように、ガスセンサの湿度に対する影響を排除もしくは低減するため、従来より多くの提案がなされているが、いずれも欠点を有し、十分なものではなかった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の欠点を解決するためになされたものであり、製作が容易で、湿度の影響を受けることなく正確なガス濃度を測定することができ、さらに経時安定性に優れたガスセンサを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明のガスセンサは、1対のガス検知素子をそれぞれ独立した空間内に配置し、一方の空間を検知対象ガスに開放し、他方の空間の開口部を水蒸気透過性かつ検知対象ガス不透過性の膜体で覆うことを特徴とする。前記ガス検知素子としては、ガス濃度を金属酸化物半導体の抵抗値変化で検知する半導体素子、可燃性ガスの触媒による燃焼熱を検知する接触燃焼素子、又は検知対象ガスと反応しない耐熱材を用いて、ガスの熱伝導度の差による温度変化を検知する熱伝導素子を用いることができる。すなわち、本発明のガ

スセンサは、半導体式ガスセンサ、接触燃焼式ガスセンサ、又は熱伝導度式ガスセンサのいずれにも適用することができる。前記水蒸気透過性かつ検知対象ガス不透過性の膜体としては、フッ素樹脂系イオン交換膜又は中空糸膜を用いることができる。

【0014】本発明のガスセンサは、上記のような構成を採用することにより、1対のガス検知素子が常に同じ湿度条件にさらされることになり、実質的に湿度の影響を受けないか又は無視し得る程度となる。また、1対のガス検知素子の出力差を取り出しているため、経時的な変化についても補償することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明を説明する。図6に本発明のガスセンサの構成を示す。1対のガス検知素子61はいずれも同一の構成からなることが好ましく、半導体式ガスセンサの場合、検知対象ガス濃度を抵抗値変化で検知する金属酸化物半導体62（例えばSnO<sub>2</sub>、ZnO等）とこれを加熱するヒータ63（例えば白金線）からなり、このヒータ63は抵抗値変化を取り出す電極も兼ねている。接触燃焼式ガスセンサの場合は、金属酸化物半導体の代わりにアルミナ等の担体に貴金属（例えば白金、パラジウム等）を担持した触媒を62として用いる。熱伝導度式ガスセンサの場合には、金属酸化物半導体の代わりに検知対象ガスと反応しない耐熱材を62として用いる。

【0016】このガス検知素子61を検知素子部64と比較素子部65に配置する。比較素子部65はセンサハウジング66の開口部67を水蒸気透過性かつ検知対象ガス不透過性であるガス阻止層となる膜体68で覆う。この膜体68としては、フッ素樹脂系イオン交換膜、例えばNafion（商標、DuPont社製）、Flemion（商標、旭ガラス社製）、Aciplex（商標、旭化成社製）等、又は検知対象ガスと水蒸気とを分離することができる中空糸膜を用いることができる。一方、検知素子部64のセンサハウジング66の開口部67は開放にしておき、そして検知素子部64と比較素子部65の開口部が同じ検知対象ガス雰囲気にさらされるようにガス通気路69に配置する。

【0017】このようにして構成した検知素子を、上記の半導体式ガスセンサ、接触燃焼式ガスセンサ、又は熱伝導度式ガスセンサに応じた回路に組み込む。例えば、半導体式ガスセンサの場合、図2に示すような回路に接続する。すなわち、検知素子部21と比較素子部22を直列に接続し、これと並列となるように対辺抵抗23及び24を接続し、この回路に直流電源25を接続する。出力は図中の26-27間の電位差を測定することにより得られる。

【0018】図4に示す構造の検知素子を用いる場合には、図7に示す回路に接続する。一方の素子48のハウジング71の開口部72は検知対象ガスに開放とし、これを検知素子部73とする。他方の素子48のハウジングの開口部は水蒸気透過性かつ検知対象ガス不透過性であるガス阻

止層となる膜体74で覆い、これを比較素子75とする。この検知素子部73と比較素子部75を同じ検知対象ガスにさらす。検知素子部73と比較素子部75のガス出力はそれぞれVd及びVrで出力され、オペアンプによって出力差Vcが得られる。

#### 【0019】

【実施例】上記図6のようにして構成した本発明の半導体式ガスセンサと、膜体68を設けない従来の半導体式ガスセンサについて湿度依存性を図8及び図9に示す。図8は本発明の半導体式ガスセンサのAir及び検知対象ガスCH<sub>4</sub> (200ppm)の出力、すなわち図2における26-27間の電位差を示している。図9は従来の半導体式ガスセンサ(比較素子として固定抵抗を使用)のAir及び検知対象ガスCH<sub>4</sub>の出力である。相対湿度50%のときのセンサ出力を基準とし、相対湿度を変化させたときの出力差をプロットした。図9に示すように、従来の半導体式ガスセンサでは、相対湿度の変化によってセンサ出力は大きく変動しているが、図8に示すように、本発明の半導体式ガスセンサのAir出力は湿度の影響をほとんど受けず、湿度に無関係に0を示し、CH<sub>4</sub>出力においても、湿度による影響は受けなかった。

【0020】次に、上記の本発明の半導体式ガスセンサと従来の半導体式ガスセンサを屋外に設置し、約6か月間フィールド試験を行った。この結果を図10に示す。図10は、センサ出力を検知対象ガスであるCH<sub>4</sub>濃度に換算した値を示し、屋外空気を連続的に通気したときの指示値Air(ゼロ)、及び検知対象ガス(200ppm CH<sub>4</sub>)を定期的に通気させたときのセンサの指示値を示す(○と●)。また、センサ周辺の気温及び相対湿度の変化も併せて示している。この図10に示すように、従来の半導体式ガスセンサのAir指示値、すなわちゼロ点は、気温及び相対湿度の変化に伴って変化しており、それに伴ってCH<sub>4</sub>換算の指示値も変化している。これに対して、本発明の半導体式ガスセンサではAir指示値及びCH<sub>4</sub>指示値共に気温及び相対湿度の影響を受けることなく非常に安定した指示値を示している。

【0021】半導体式ガスセンサは安価で長寿命であり、高感度であるため早期漏洩を検知できる特徴を有しており、定置式の可燃性ガス等の漏洩検知警報器用センサとして普及している。従来の半導体式ガスセンサでは周囲の気温、湿度の変化に依存して指示を示すことから、警報濃度はゼロ点指示値の変化幅よりも大きな値に設定しなければならなかった。例えば、図10に示す従来のセンサのゼロ点指示値はCH<sub>4</sub>換算で最大180ppmまで変化している。このとき警報濃度設定が180ppm以下である場合、検知対象ガスであるCH<sub>4</sub>が存在しないにもかかわらず周囲の気温、湿度の影響によって警報を発する

ことになり、誤警報となる。しかしながら、本発明の半導体式ガスセンサは、図10に示すように気温、湿度の影響を受けず、検知対象ガスを精度よく検出することができると共に、ゼロ点指示値がほとんど変化しないため、警報濃度を従来よりも低い値(例えば100ppm)に設定することが可能となり、さらなるガス漏洩の早期発見が可能になる。

#### 【0022】

【発明の効果】本発明のガスセンサは、湿度の影響を実質的に受けず、信頼性の高いガス検知及び測定を可能にする。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】従来のガスセンサの検知素子の構成を示す断面図である。

【図2】ガスセンサの回路図である。

【図3】従来のガスセンサの検知素子の構成を示す斜視図である。

【図4】従来のガスセンサの検知素子の構成を示す部分断面図である。

【図5】ガスセンサの回路図である。

【図6】本発明のガスセンサの構成を示す断面図である。

【図7】ガスセンサの回路図である。

【図8】本発明のガスセンサの相対湿度変化に対するセンサ出力の変化を示すグラフである。

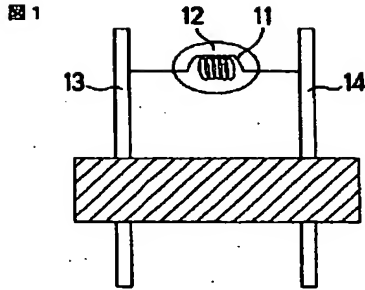
【図9】従来のガスセンサの相対湿度変化に対するセンサ出力の変化を示すグラフである。

【図10】本発明のガスセンサと従来のガスセンサの6か月間のフィールド試験の結果を示すグラフである。

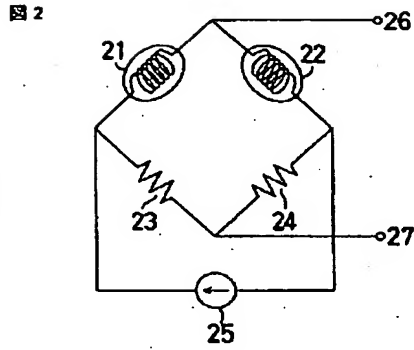
#### 【符号の説明】

- 11…フィラメント
- 12、33、47、51、62…金属酸化物半導体
- 13、14…支持体
- 21、61、48…検知素子
- 22、75…比較素子
- 23、24…対辺抵抗
- 25…電源
- 31…絶縁体基板
- 32、42、53、63…ヒータ
- 41…絶縁管
- 52…固定抵抗
- 64、73…検知素子部
- 65…比較素子部
- 66、71…センサハウジング
- 68、74…膜体
- 69…ガス通気路

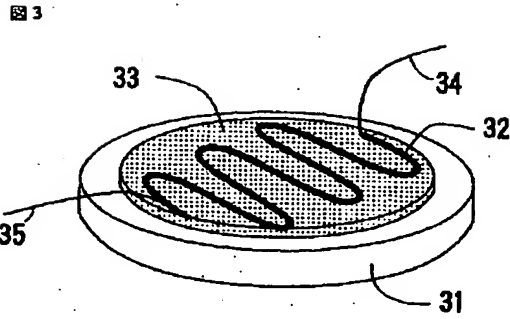
【図1】



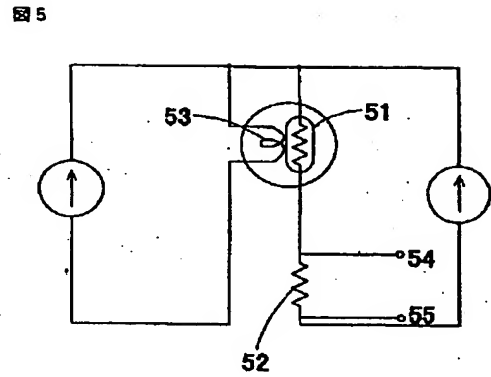
【図2】



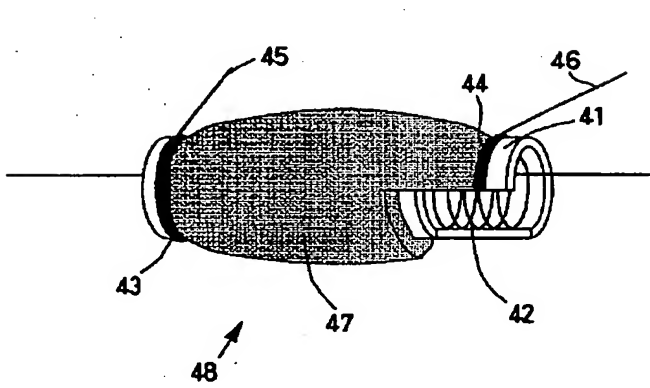
【図3】



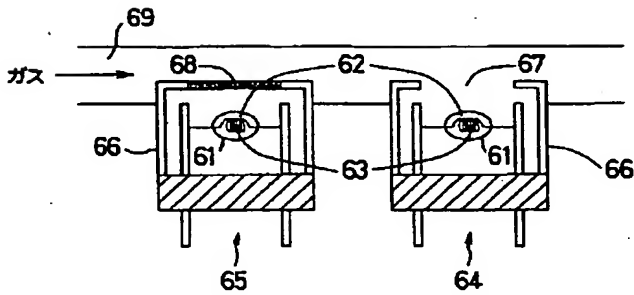
【図5】



【図4】

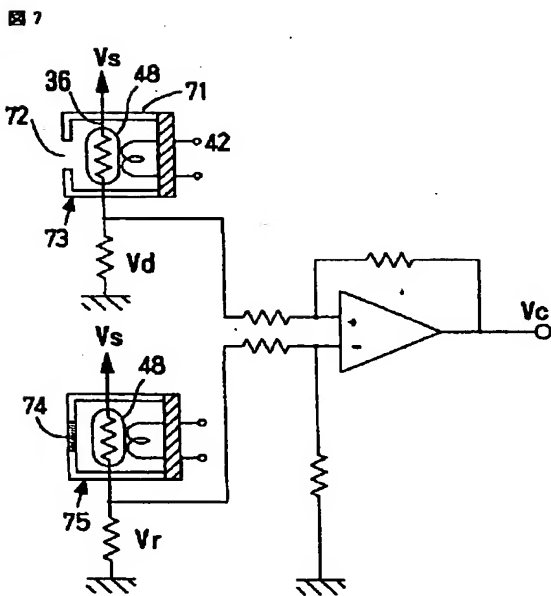


【図6】

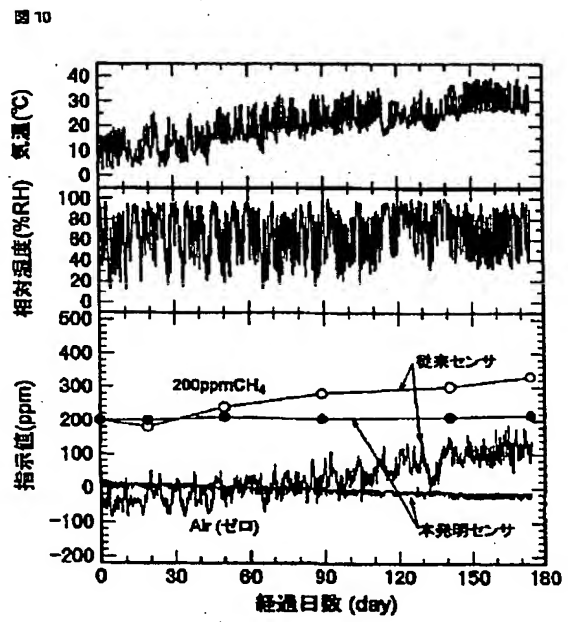


9

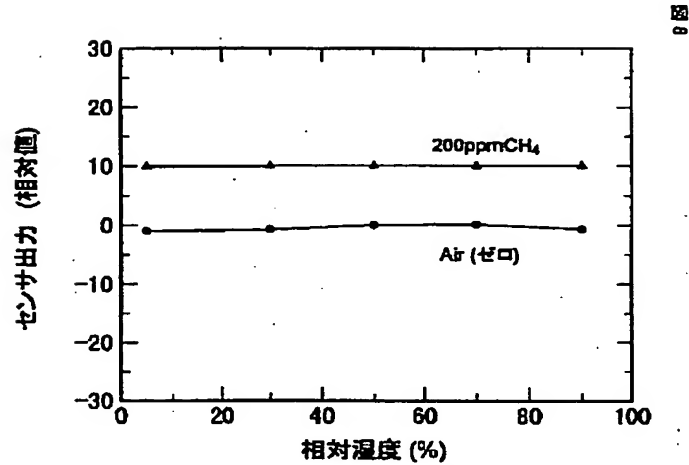
【図7】



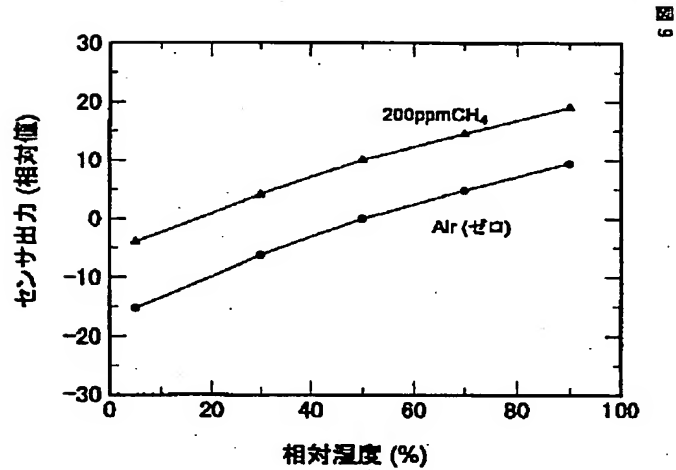
【図10】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 仁  
神奈川県川崎市中原区宮内4丁目9番35号  
光明理化学工業株式会社研究所内

Fターム(参考) 2G046 AA01 AA02 AA19 BA01 BA02  
BA03 BB02 BE02 BF01 DB05  
DC12 EB01 FA01 FB02 FE39  
FE48  
2G060 AA01 AB03 AB17 AB18 AB20  
AB21 AE19 AF07 AF09 AG11  
BA01 BA03 BA05 BB02 BB05  
BB12 BB15 BD04 HA04 HB06  
HC04 HC07 KA01